

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



تحلیل حرارتی و فازی فرآیند خود احتراقی آلومینوترمیک در سیستم $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$*

مقاله پژوهشی

سعید سلطانی[۱] مهدی کلانتر[۲] محمد رضا پهلوان شمسی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2023.78953.1081

چکیده *روش سنتز احتراقی خود پیشرونده‌ی دما بالا به خصوص برای سیستم‌های آلومینوترمیک یک روش نوین برای ساخت انواع ترکیبات بین فلزی، سرامیک ها و کامپوزیت‌ها با نقطه‌ی ذوب و سختی بالا در مقیاس تحقیقاتی و نیمه صنعتی است. در این مطالعه نمونه مخلوط های پودری همگن سازی شده به نسبت مورد نظر در سیستم‌های آلومینوترمیک $Al-Fe_2O_3$، $Al-Cr_2O_3$، $Al-Cr_2O_3-Si$، $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ و Fe_2O_3-NiO مورد آزمون آنالیز حرارتی قرار گرفته و سپس تجزیه و تحلیل ترکیب فازی (تفرق اشعه ایکس) نمونه و مقایسه آنها با یکدیگر انجام گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که وارد کردن آلومینیم در مخلوط اولیه آلومینوترمیک اضافه بر مقدار استوکیومتری باعث تشکیل ترکیبات بین‌فلزی آلومیناید آهن و آلومیناید کروم به‌عنوان فازهای ثانویه در پوشش کامپوزیتی می‌شود. علاوه براین با حضور سیلیسیم در مخلوط اولیه آلومینوترمیک ترکیبات سیلیساید کروم به جای آلومیناید کروم تشکیل می‌شود. در سیستم $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ فاز فلزی فولاد ضدزنگ با ترکیب $Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11}$ و فاز سرامیکی Al_2O_3 شکل می‌گیرند. در صورتی که فقط اکسید نیکل و اکسید آهن در مخلوط پودری اولیه وجود داشته باشند فریت نیکل شکل می‌گیرد.*

واژه‌های کلیدی فرآیند سنتز خوداحتراقی، سیستم آلومینوترمیک $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$، آنالیز حرارتی، آنالیز فازی

Thermal and Phase Analysis of Aluminothermic Self-Propagation Process in $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ System

Saed Soltani Mahdi Kalantar Mohmmad Reza Pahlavan Shamsi

Abstract The high temperature self-progressive combustion synthesis method, especially for aluminothermic systems, is a new method for making all kinds of intermetallic compounds, ceramics and composites with high melting point and hardness. In this study, first the homogenized powder mixtures in the desired ratio in alumino-thermic systems of $Al-Fe_2O_3$, $Al-Cr_2O_3$, $Al-Cr_2O_3-Si$, $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ and Fe_2O_3-NiO is subjected in differential thermal analysis process and then, the phase composition (X-ray diffraction) of the thermal analyzed samples has been investigated. The obtained results indicate the formation of intermetallic compounds of iron and chromium aluminide as secondary phases with the presence of excess aluminum over the stoichiometric values in the thermally analyzed samples. In addition, with the presence of silicon in the aluminothermic mixtures, chromium silicide compounds are formed instead of chromium aluminide. For the $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ system, the metallic phase of stainless steel with a ratio of $Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11}$ and the ceramic phase of Al_2O_3.are formed. For the Fe_2O_3- NiO system, only nickel ferrite is formed.

Key words: Self-combustion synthesis process, Alumino-thermic system of $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$, Thermal analysis, Phase analysis

* تاریخ دریافت مقاله ۱٤۰۱/۷/٤ و تاریخ پذیرش آن ۱٤۰۱/۱۰/۱۷ می‌باشد.

(۱) کارشناس ارشد، دانشکده معدن و متالورژی دانشگاه یزد.

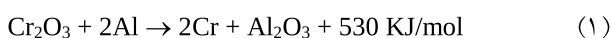
(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

(۳) استادیار دانشگاه فنی و حرفه ای، واحد میبد.

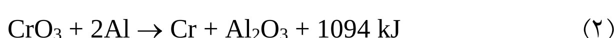
Email: mkalantar@yazd.ac.ir

مقدمه

روش سنتز احتراقی خود پیشرونده دما بالا که تحت عنوان SHS (Self-propagating high-temperature synthesis) شناخته می‌شود یک روش نوین برای ساخت انواع ترکیبات بین فلزی، سرامیک ها و کامپوزیت‌ها با نقطه ذوب و سختی بالا، در مقیاس تحقیقاتی و نیمه صنعتی است. در این فرآیند به واسطه واکنش‌های خود پیشرونده و گرمازا که در حین واکنش بین اجزا در مخلوط اولیه رخ می‌دهد فازهای زمینه و استحکام دهنده به‌شکل در جا (In situ) شکل می‌گیرند. در این حالت دما می‌تواند به‌حدی افزایش یابد که فازهای فلزی و حتی سرامیکی شکل‌گرفته ذوب شوند به‌طوری که اکسیدهای ناخالصی به‌شکل سرباره در لایه‌ی سطحی قرار می‌گیرند در ضمن مقدار زیادی از ناخالصی ها در این دماها تبخیر و خارج می‌شوند که نتیجه آن محصولی با خلوص بالا می‌باشد [1-5]. علاوه بر این، فرآیند دارای مزایای صرفه جویی در انرژی، سادگی فرآیند، سرعت بالای سنتز و استفاده از مواد اولیه ارزان‌تراست. از مهمترین عیوب روش‌های سنتز احتراقی در مواردی انجام نشدن کامل واکنش‌های گرمازا به دلیل عدم اختلاط کامل مواد اولیه، فعال نبودن آن‌ها از لحاظ ترمودینامیکی، واکنش‌ها و شکل‌گیری ترکیبات ناخواسته، تاول زدن مذاب به‌واسطه حضور هوای حبس شده در نتیجه تبخیر ناخالصی‌ها و ایجاد محصولی با تخلخل و اعوجاج بالا است [6-10]. برای کاهش عیوب گفته شده لازم است دما و شدت احتراق در این نوع فرآیندها مورد کنترل قرار بگیرد و از افزایش و شدت احتراق خیلی زیاد جلوگیری شود. به‌عنوان مثال با استفاده از آلومینا در مخلوط مواد اولیه در سیستم $Al\text{-}TiO_2\text{-}B_2O_3\text{-}ZrO_2$ می‌توان شدت واکنش آلومینوترمیک و دمای حاصله را کاهش داد. چرا که آلومینا در واکنش خود احتراقی، $Al + TiO_2 + B_2O_3 + ZrO_2 \rightarrow Al_2O_3 + TiB_2 + ZrB_2$، واکنش‌دهنده نبوده و به‌عنوان رقیق کننده عمل می‌کند [11]. از بین واکنش های سنتز احتراقی، سیستم‌های آلومینوترمیک علاوه بر مزایا و کاربردهای گفته شده برای فرآیندهای سنتزخوداحتراقی می‌تواند نقش یک احیاء کننده متالوترمیک در فرآیندهای استخراج فلزات، جوشکاری ترمیت (ریل‌های راه آهن)، ساخت کامپوزیت‌های زمینه آلومینیم و آلیاژهای آن یا ساخت کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی با حضور ترکیبات بین‌فلزی (به‌خصوص انواع آلومینایدها) داشته باشد [12-21]. در فرآیندهای سنتز خوداحتراقی می‌توان با تلفیق فرآیند آسیاکاری (فعال‌سازی مکانیکی) و فرآیندهای سنتز احتراقی به ترکیبات نانوساختار و یا به‌عبارتی به یک نانوکامپوزیت رسید [22-24]. فعال‌سازی مکانیکی پودر قبل از انجام واکنش آلومینوترمیک به دو علت مورد توجه است. اول اینکه انرژی ذخیره شده در ماده در حین فرآیند آسیاکاری افزایش یافته به‌طوری که واکنش شیمیایی در مرحله سنتز احتراقی در دمای کمتر و با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد. بدین‌ترتیب فرآیند فعال‌سازی مکانیکی (آسیاکاری) + سنتز احتراقی (عملیات حرارتی) توانایی ایجاد همزمان اجزاء زمینه و استحکام‌دهنده در کامپوزیت را داشته و علاوه بر صرفه‌جویی در زمان و انرژی، محصول نهایی همگنی و ریزدانگی به‌طور قابل توجهی بالاتر نسبت به روش متالوری پودر را دارا بوده و نانوکامپوزیتی با فازهای مورد نظر و با تراکم و خواص مکانیکی بالا را می‌دهد [25-27]. بر اساس نتایج تعدادی از کارهای تحقیقاتی که در آنها عناصر یا ترکیبات B_4C, Ti, Ni, Cr_2O_3 و ... به سیستم پایه $Al\text{-}Fe_2O_3$ اضافه شده است، در کامپوزیت‌های حاصله کریستال‌های آهن با ساختار ستونی ریز، ترکیبات بین فلزی، AlFe، AlCrFe، NiFe, و TiB_2 و فازهای سرامیکی، کاربید تیتانیم و آلومینا شکل‌گرفته است [28-33]. در بعضی از مطالعات انجام شده از اکسید کروم سه‌ظرفیتی (CrO_3) به‌عنوان جایگزین اکسید کروم شش‌ظرفیتی (Cr_2O_3) در واکنش‌های آلومینوترمیک استفاده نموده‌اند [34]. دلیل آنها برای این جایگزینی گرمازایی و دمای احتراق بالاتر (۱۰۹۴در برابر ۵۰۳ کیلوژول مطابق واکنش ۱ و ۲) است، به‌عنوان مثال با جایگزینی CrO_3 به جای Cr_2O_3 در سیستم $Al\text{-}Fe_2O_3\text{-}Cr_2O_3\text{-}NiO\text{-}Fe$. مذاب شکل‌گرفته در ضمن فرآیند سنتز احتراقی سیالیت بالاتری داشته و در موردی که از آن برای پوشش‌دهی سطوح داخلی یک لوله استفاده شود، ترشوندگی و پخش‌شدگی آن بر روی سطح لوله فولادی بهتر بوده و پوشش یکنواخت‌تری داده است [34].



$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3 + 530\ KJ/mol \quad (۱)$$



$$CrO_3 + 2Al \rightarrow Cr + Al_2O_3 + 1094\ kJ \quad (۲)$$

هدف از این تحقیق مطالعه و بررسی آنالیز حرارتی و ترکیب فازی حالت‌های مختلف سیستم آلومینوترمیک (Al-Fe_2O_3, Al-Cr_2O_3, Al-Cr_2O_3-Si, Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO Fe_2O_3-NiO, Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO) به‌ترتیب با استفاده از آزمایش‌های آنالیز حرارتی (Differential Thermal Analysis-Gravity Thermal Analysis) DTA-GTA و آنالیز تفرق اشعه ایکس است. در حقیقت به‌دنبال ترکیب بهینه‌ای از مخلوط پودری مواد اولیه در سیستم آلومینوترمیک یاد شده بوده تا بتواند کامپوزیت یا پوشش کامپوزیتی با ماهیت فازی شامل ترکیبات بین‌فلزی، فازهای سرامیکی و فلزی مورد نظر را بدهد.

مواد و روش تحقیق

مواد و آماده سازی. برای بررسی امکان شکل‌گیری ترکیبات بین‌فلزی از نوع آلومیناید، سیلیساید و کرومایدٍ، سیستم‌های Al-Fe_2O_3, Al-Cr_2O_3, Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO, Al-Cr_2O_3-Si Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3, در دو حالت استوکیومتری و آلومینیم اضافی مورد مطالعه آنالیز حرارتی قرار گرفت و نوع ترکیبات و فازهای شکل‌گرفته مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. به‌همین منظور پودرهای آلومینیوم، اکسید آهن، اکسید کروم، اکسید نیکل و سیلیسیم به‌عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۱). ترکیب درصد نمونه‌های مخلوط‌های پودری مورد استفاده در مراحل مختلف تحقیق محاسبه شده بر اساس ضرایب استوکیومتری واکنش‌های مربوط به آنها در جدول (۲) آمده است. البته در مواردی از آلومینیم اضافه استفاده شده که مقادیر آنها در کنار مقادیر استوکیومتری آمده است.

به‌منظور همگن‌سازی و فعال‌سازی مکانیکی، تمام نمونه‌های مخلوط پودری مورد فرآیند آسیاکاری در یک دستگاه آسیای سیاره‌ای (مدل نانوشات PBM 210، محفظه تفلونی با حجم ۳۰۰ Cm^3، نسبت وزنی گلوله های آلومینایی به پودر برابر با ۵، اتمسفر گاز آرگون، سرعت دوران سیاره ۸۰rpm، سرعت دوران محفظه ۳۸۰ rpm) به‌مدت ۱۵۰ دقیقه قرار گرفتند.

برای بررسی امکان ایجاد فازهای ترکیب بین‌فلزی از نوع آلومیناید، سیلیساید و کرومایدٍ در سیستم‌های Al-Cr_2O_3-Si Al-Fe_2O_3, Al-Cr_2O_3, Al-Fe_2O_3- Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO, Cr_2O_3, در دو حالت استوکیومتری و آلومینیم اضافی نمونه مخلوط پودری همگن‌سازی شده برای هر سیستم مورد مطالعه آنالیز حرارتی قرار گرفته و نوع ترکیبات و فازهای شکل‌گرفته تجزیه و تحلیل شده است. تمامی نمونه‌های آسیاکاری شده به‌منظور پیش‌بینی دمای تحولات و واکنش‌های انجام شده در آنها، تحت آزمون آنالیز حرارتی افتراقی (Differential Thermal Analysis) DTA و (Thermal Gravity Analysis) TGA با استفاده از دستگاه DTA-TG, BAHR,Germany, STA 504, تحت اتمسفر آرگون و با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min قرار گرفتند.

جدول ۱ مشخصات مواد اولیه

مواد اولیه	شرکت سازنده	میزان خلوص (٪)	اندازه ذرات(μm)
آلومینیوم(Al)	Merck آلمان	۹۹/۸	۵۰
اکسید آهن(Fe2O3)	Panreac اسپانیا	۹٦	۲۰
اکسید کروم(Cr2O3)	Loba هند	۹۹	۲۰
اکسید نیکل(NiO)	Merck آلمان	۹۹/۵	٤۵
سیلیسیوم(Si)	Loba هند	۹۹	٤۵

جدول ۲ ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) نمونه های مخلوط های پودری مورد مطالعه در فرآیند آنالیز حرارتی

نمونه	Al	Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	Si	Fe	شماره واکنش
S1	٤۰	٦۰	–	–	–	–	۳
S2	[34]۳٤/۷+۷	–	٦۵	–	–	–	٤ ٪۲۰ آلومینیم اضافه
S3	۲۵	–	۵۵	–	۲۰	–	۵
S4	[29,30]۱٦/۳+۵/۳	۱۵/٤	۱۹	۷/۲	–	٤۱/۹	۸ ٪۲۱ آلومینیم اضافه
S5	–	٦۸	۳۲	–	–	–	۹

مشخصه‌یابی. آنالیز فازی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل X'Pert PRO MPD، پرتو تکفام Cu-Kα با طول موج ۱/۵٤۰٦ آنگستروم، ولتاژ شتاب دهنده ٤۰ کیلو ولت و شدت جریان ۳۰ میلی آمپر، زمان هر گام روبشی ۲ ثانیه، اندازه هر گام روبشی ۰/۰۲ درجه و محدوده بررسی ۱ تا ۱۰۰ درجه انجام گرفت. با استفاده از نرم‌افزار X'Pert High Score انواع فازهای موجود در الگوی پراش شناسایی شده است.

نتایج و بحث

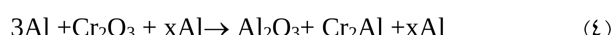
آنالیز حرارتی افتراقی. تا اینجا جهت بررسی دقیق چگونگی وقوع واکنش‌های آلومینوترمیک و مراحل انجام آنها در سیستم‌های مختلف بر پایه آلومینیم- اکسید آهن، تست‌های آنالیز حرارتی افتراقی انجام گرفت که در این قسمت نتایج آنها مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد.

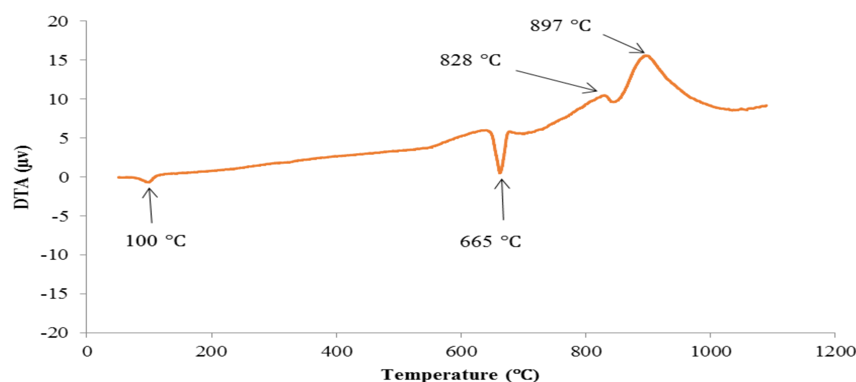
سیستم *Al-Fe₂O₃* در ابتدا سیستم ساده آلومینیم- اکسید آهن (نمونه S1) در حالت استوکیومتری مورد بررسی تست آنالیز حرارتی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۱) آمده است. در اینجا فرض شده که کل آهن احیاء شده تشکیل آلومیناید آهن بدهد (واکنش ۳).


$$4Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2FeAl \qquad (۳)$$

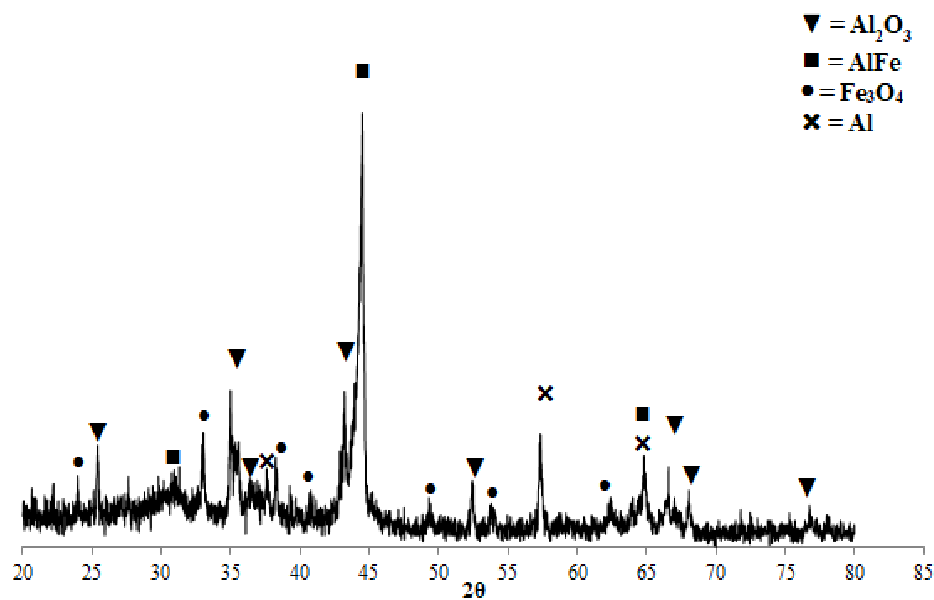
مطابق شکل فوق دو پیک گرماگیر در دماهای ۱۰۰°C و ٦٦٥°C مشاهده شده که به‌ترتیب مربوط به تبخیر رطوبت و ذوب آلومینیم است. بعد از ذوب شدن آلومینیم واکنش خود احتراقی آلومینوترمیک در راستای احیاء شدن آهن و تشکیل اکسید آلومینیم [35] ($2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$, $\Delta H = -836kJ$) شدت گرفته است، زیرا شیب منحنی DTA نسبت به شرایط قبل از ذوب شدن آلومینیم افزایش یافته است. وجود پیک گرمازا در دمای ۸۹۷°C با توجه به نتایج تفرق اشعه ایکس در شکل (۲) می‌تواند مربوط به تشکیل ترکیب بین فلزی FeAl با آنتالپی تشکیل ΔH_f = -۵۰/۲ $kJ/.mol^{-1}$ باشد [36] برای محدوده دمایی قبل از ذوب آلومینیوم شیب منحنی افقی بوده که نشان از عدم فعال‌سازی مکانیکی پودر در حین آسیاکاری است. در محدوده دمایی پس از ذوب آلومینیوم با توجه به شیب مثبت منحنی آنالیز حرارتی یک روند گرمازایی وجود دارد که به‌دلیل فعال شدن آلومینیم مذاب بوده و شروع فرآیند آلومینوترمیک و شکل‌گیری فاز Al_2O_3 را به دنبال دارد. وجود فاز آلومینیم و آهن نشان از این است که تشکیل آلومیناید آهن محدود بوده و آلومینیم اضافه بر سیستم استوکیومتری به‌شکل فاز فلزی آزاد ظاهر می‌شود و دیگر اینکه آلومینیم و آهن قابلیت تشکیل محلول جامد با هم را ندارند.

سیستم *Al-Cr₂O₃-xAl*. برای بررسی اینکه آیا آلومیناید کروم قابلیت شکل‌گرفتن در سیستم‌های خود احتراقی در ضمن فرآیند پوشش‌دهی دارد یا خیر سیستم خود احتراقی $Al\text{-}Cr_2O_3\text{-}xAl$ (نمونه S2) مورد آنالیز حرارتی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۳) آمده است. نسبت مواد اولیه مخلوط طبق واکنش ٤ با فرض تشکیل ترکیب بین‌فلزی Cr_2Al و حضور آلومینیم اضافه انتخاب شد.

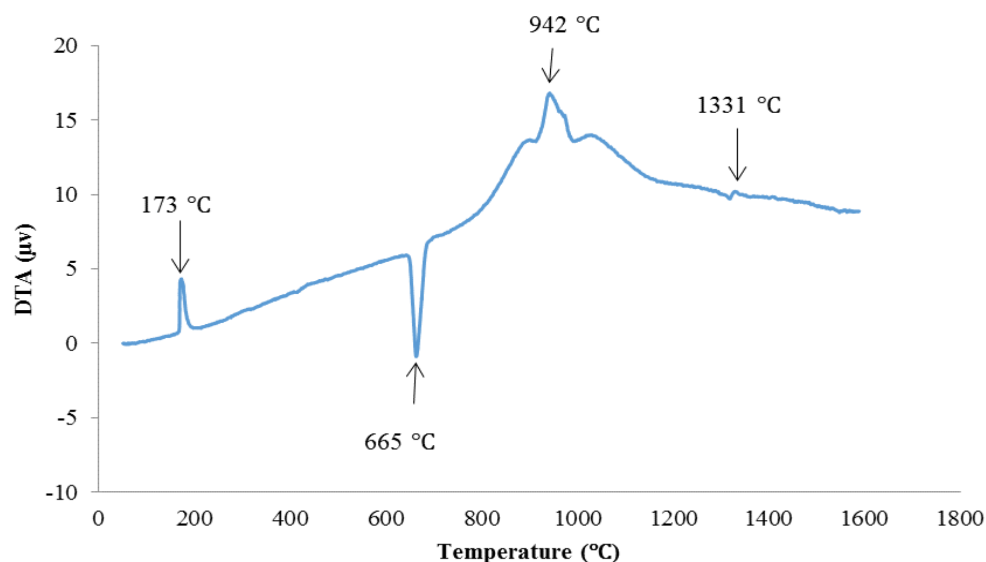

$$3Al + Cr_2O_3 + xAl \rightarrow Al_2O_3 + Cr_2Al + xAl \qquad (٤)$$



شکل ۱ منحنی آنالیز حرارتی برای نمونه S1

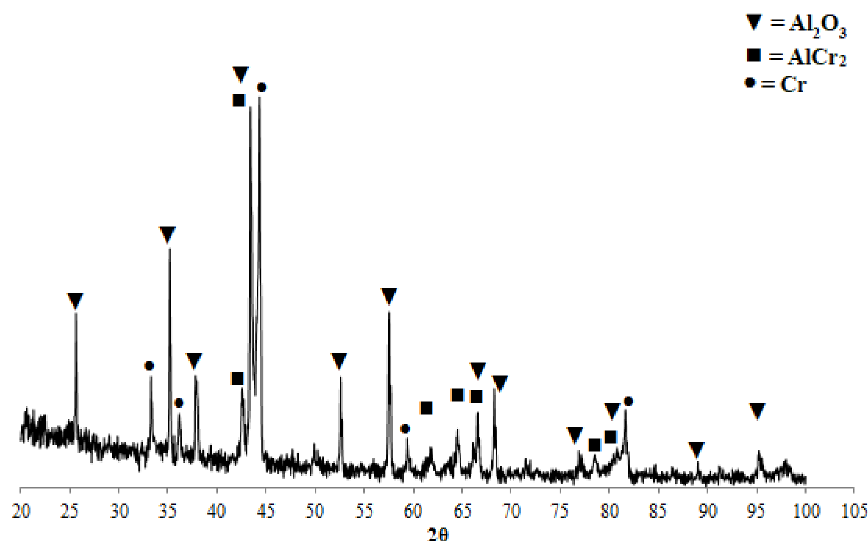


شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه S1 بعد از آنالیز حرارتی.



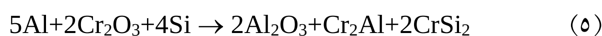
شکل ۳ منحنی آنالیز حرارتی برای نمونه S2.

منحنی DTA برای نمونه S2 دارای ۲ پیک گرمازا در دماهای ۹٤۲°C و ۱۳۳۱°C است که به‌ترتیب مربوط به تشکیل فاز Al_2O_3 و احیاء اکسید کروم به‌واسطه انجام واکنش الومینوترمیک (واکنش ۱) و در مرحله بعدی تشکیل ترکیب بین فلزی Cr_2Al است [37]. تنها یک پیک گرماگیر در دمای ٦٦٥ °C وجود دارد که مربوط به ذوب شدن آلومینیوم می‌باشد. مطابق شکل (٤) که نتایج آزمون پراش اشعه ایکس برای نمونه S2 را نشان می‌دهد، تشکیل فاز آلومیناید کروم تأیید می‌شود. وجود فاز فلزی کروم آزاد نشان از این است که تشکیل آلومیناید کروم محدود است. وجود پیک گرمازا در دمای ۱۷۳ درجه سانتی‌گراد می‌تواند مربوط به سوختن ناخالصی‌های غیرفلزی باشد که در ضمن فرآیند آماده‌سازی یا آسیاکاری وارد نمونه مخلوط پودری شده است.

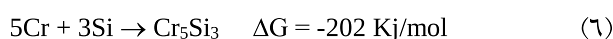


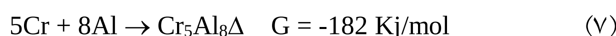
شکل ٤ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه S2 بعد از آنالیز حرارتی.

سیستم Al-Cr_2O_3- Si . برای بررسی اینکه آیا آلومیناید کروم در حضور سیلیسیم قابلیت شکل‌گرفتن دارد یا خیر و اینکه کدامیک از ترکیبات بین فلزی سیلیساید یا آلومیناید کروم ترجیحا قابلیت شکل‌گیری دارند، سیستم خوداحتراقی Al-Cr_2O_3-Si (نمونه S3) مورد مطالعه و آنالیز حرارتی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (٥) آمده است. نسبت مواد اولیه برای نمونه S3 طبق واکنش (٥) با فرض تشکیل ترکیبات آلومیناید کروم و سیلیساید کروم به‌ترتیب با فرمول شیمیایی Cr_2Al و $CrSi_2$ انتخاب گردید.


$$5Al+2Cr_2O_3+4Si \rightarrow 2Al_2O_3+Cr_2Al+2CrSi_2 \qquad (٥)$$

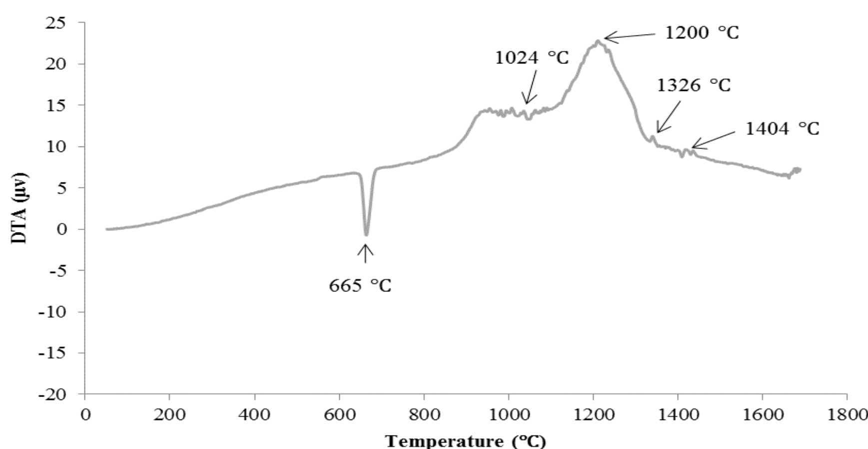
مطابق شکل (٥) یک پیک گرماگیر در دمای ٦٦٥°C به چشم می‌خورد که در اینجا نیز مربوط به ذوب آلومینیوم است. سه پیک گرمازا در دماهای ١٢٠٠، ١٣٢٦ و ١٤٠٤°C در منحنی DTA ظاهر شده که به‌کمک طیف پراش اشعه ایکس انجام گرفته بر روی نمونه S3 بعد از آنالیز حرارتی (شکل ٦) و داده‌های ترمودینامیکی شناسایی شدند. پیک اصلی که شدت گرمازایی نسبتا بالایی داشته مربوط‌به تشکیل ترکیب Al_2O_3, و احیاء اکسید کروم (واکنش آلومینوترمیک) است. در مرحله بعدی در دمالاهای بالاتر ترکیبات Cr_5Si_3 و CrSi به‌ترتیب در دماهای ١٣٢٦ و ١٤٠٤ شکل می‌گیرند [37]. همچنانکه دیده می‌شود آلومیناید کروم در این سیستم احتراقی شکل نگرفته است که نشان از پایدارتر بودن سیلیسیدهای کروم نسبت‌به آلومینایدهای کروم می‌باشد. داده‌های ترمودینامیکی داده شده در واکنش‌های ٦ و ٧ این موضوع را تأیید می‌کند [17]. البته باید خاطر نشان کرد که تشکیل سیلیسیدهای کروم نیز محدود بوده و زمانی که سایر ترکیبات مانند اکسید آهن و اکسید نیکل نیز وارد شوند این محدویت بیشتر شده و می‌توان شکل‌گیری سیلیسیدها را منتفی دانست [37].


$$5Cr + 3Si \rightarrow Cr_5Si_3 \quad \Delta G = -202 \text{ Kj/mol} \qquad (٦)$$

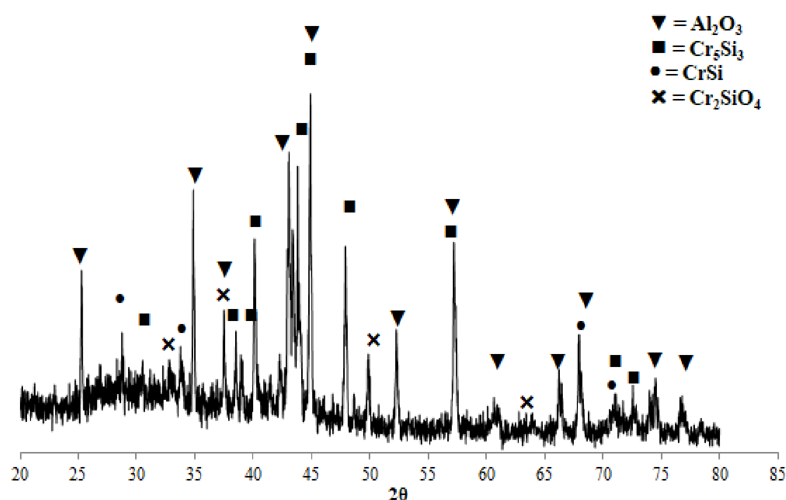

$$5Cr + 8Al \rightarrow Cr_5Al_8\Delta \quad G = -182 \text{ Kj/mol} \qquad (٧)$$

وجود فاز سیلیکات کروم در طیف اشعه ایکس (شکل ٦) می‌تواند در نتیجه واکنش سیلکوترمیک و احیاء اکسید کروم توسط سیلیسیم باشد (واکنش ٨). که نتیجه آن شکل‌گیری سیلیس است. در مرحله سیلیس با اکسید کروم فاز سیلیکات را شکل می‌دهد.


$$Cr_2O_3 + 3/2Si \rightarrow 2Cr + 3/2SiO_2 \qquad (٨)$$

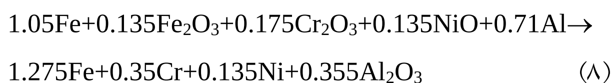


شکل ۵ منحنی آنالیز حرارتی برای نمونه S3.



شکل ٦ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه S3 بعد از آنالیز حرارتی.

سیستم Al-Fe2O3-Cr2O3-NiO . برای بررسی قابلیت شکل‌گیری فاز محلول جامد آهن-کروم-نیکل و احتمالاً ترکیبات بین‌فلزی در سیستم خوداحتراقی $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ نمونه‌ای از این سیستم (نمونه S4) مورد آنالیز حرارتی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۷) آمده است. نسبت مواد اولیه مخلوط طبق واکنش (۸) در نظر گرفته شده است که در آن میزان آلومینیم ۲۱٪ وزنی اضافه بر مقدار استوکیومتری بوده و درصدی از Fe_2O_3 با آهن جایگزینی شده است تا افزایش دمای حاصل از احتراقی بودن سیستم کنترل شده و در ضمن حالت انفجاری سیستم نیز محدودتر شود.



$$1.05Fe+0.135Fe_2O_3+0.175Cr_2O_3+0.135NiO+0.71Al \rightarrow 1.275Fe+0.35Cr+0.135Ni+0.355Al_2O_3 \quad (۸)$$

مطابق شکل (۷) سه پیک گرمازا در دماهای ۳۱۵°C و ۸٦٤°C و ۱۰۰۰°C مشاهده می‌شود که با توجه به نتایج تفرق اشعه ایکس (شکل ۸) و همینطور نتایج تحقیقات قبلی [38,39] به‌ترتیب می‌تواند مربوط به تشکیل ترکیب بین‌فلزی $Al_{13}Fe_4$، شکل‌گیری Al_2O_3 به واسطه واکنش آلومینوترمیک و شکل‌گیری فاز محلول جامد با ترکیب شیمیایی $Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11}$ باشد. تشکیل ترکیب آلومیناید آهن می‌تواند به‌دلیل حضور آهن و آلومینیم اضافی در سیستم اولیه باشد که تشکیل این ترکیب را

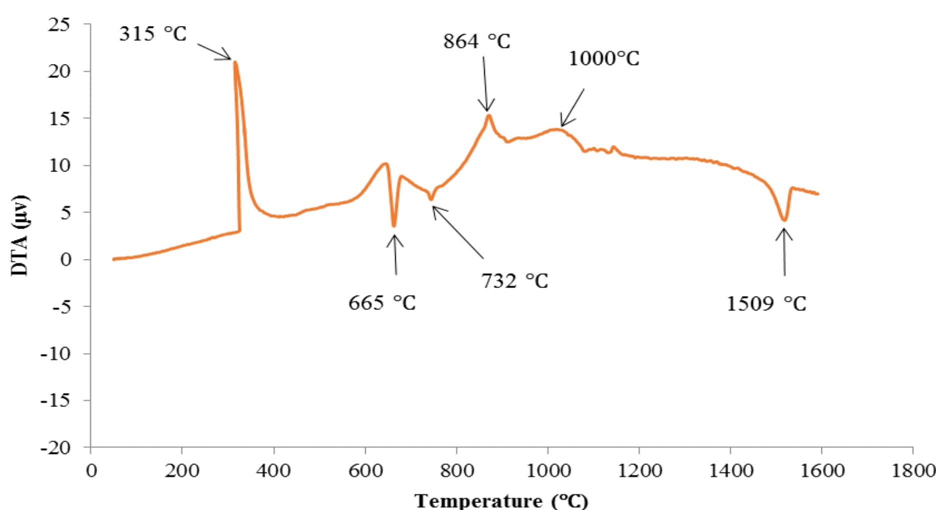
تقویت می‌نماید. پیک گرماگیر در دمای ۱۵۰۹ °C مربوط به ذوب فاز فلزی محلول جامد (نزدیک به فولاد ضد زنگ) است.

سیستم Fe_2O_3- NiO. منحنی DTA (شکل ۹) برای نمونه‌های آسیاکاری شده به‌مدت یک ساعت یک پیک گرمازا در دمای ۱۲۰۰°C را نشان داده که می‌تواند مربوط به تشکیل فریت نیکل باشد (واکنش ۹). وجود شیب منفی در منحنی تا ۱۲۰۰ °C می‌تواند مربوط به بالا بودن انرژی اکتیواسیون لازم برای دیفوزیون و شکل‌گیری مولکول فریت نیکل باشد.

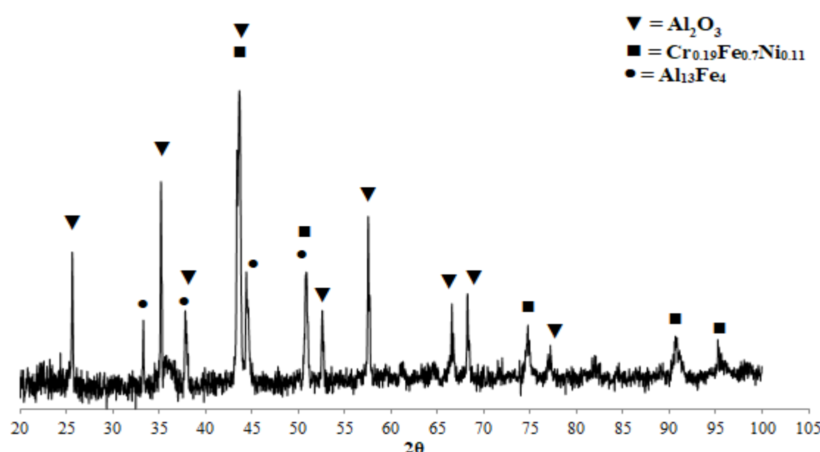


$$Fe_2O_3 + NiO \rightarrow NiFe_2O_4 \qquad (۹)$$

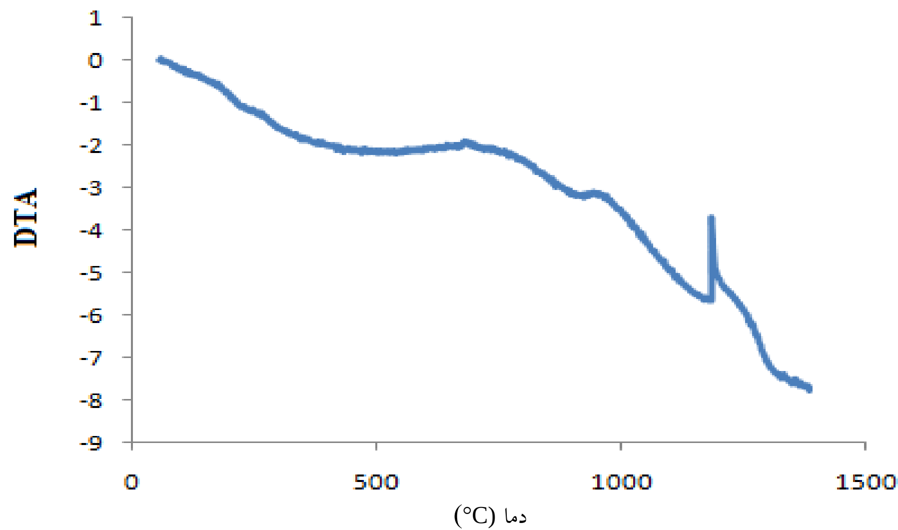
در طیف تفرق اشعه x برای نمونه فوق بعد از آنالیز حرارتی (شکل ۱۰) هیچ‌گونه پیکی از اکسید نیکل و اکسید آهن را نشان نمی‌دهد که نشان‌دهنده شکل‌گیری کامل فریت نیکل بوده و تأیید کننده نتایج مربوط به DTA در شکل است.



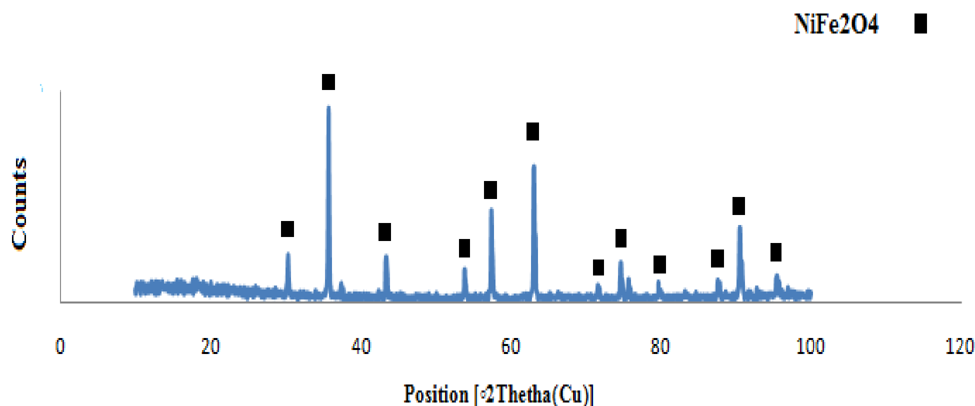
شکل ۷ منحنی آنالیز حرارتی برای نمونه S4.



شکل ۸ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه S4.



شکل ۹ آنالیز حرارتی افتراقی مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل به نسبت استوکیومتری و آسیاکاری شده در یک ساعت

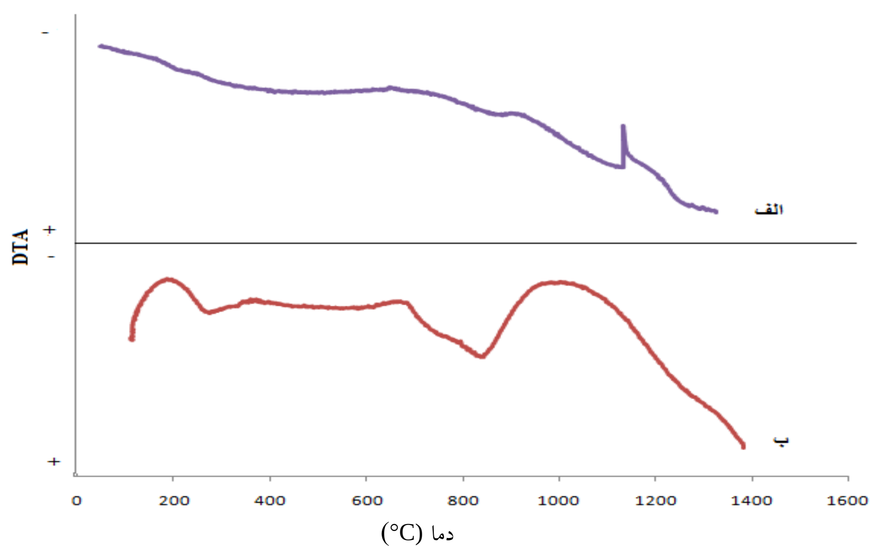


شکل ۱۰ الگوی تفرق اشعه X مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل بعد از آنالیز حرارتی

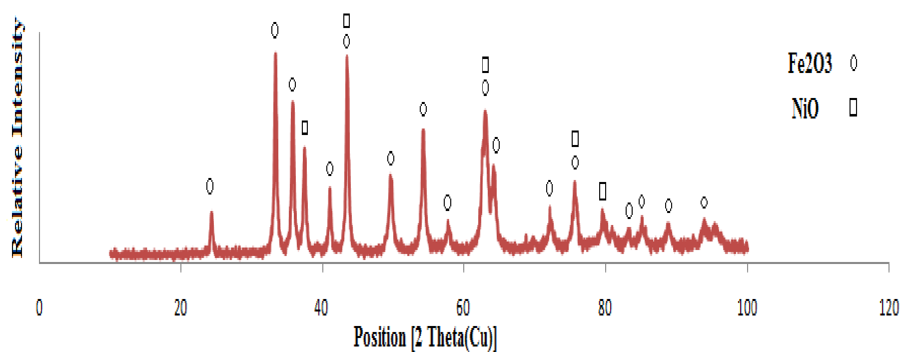
مطابق شکل (۱۱) با افزایش زمان آسیاکاری از یک ساعت به ۵ ساعت دمای تشکیل فریت نیکل از۱۲۰۰°C به ۱۰۰۰°C می‌رسد که می‌تواند به‌دلیل فعال شدن ذرات پودر با افزایش زمان آسیاکاری باشد. درحقیقت به‌واسطه افزایش تنش‌های پسماند ناشی از انرژی کرنشی الاستیکی، ناپایداری پودر افزایش یافته و تمایل به تشکیل فریت نیکل با آزادشدن انرژی افزایش می‌یابد و درنتیجه انرژی اکتیواسیون لازم برای تشکیل فریت نیکل کاهش می‌یابد.

آنالیز XRD برای نمونه مخلوط پودری آسیاکاری شده به‌مدت ۵ ساعت نشان می‌دهد که هیچ‌گونه فاز جدیدی شکل نمی‌گیرد (شکل ۱۲) که نشان دهنده بالا بودن انرژی اکتیواسیون برای تشکیل $NiFe_2O_4$ است.

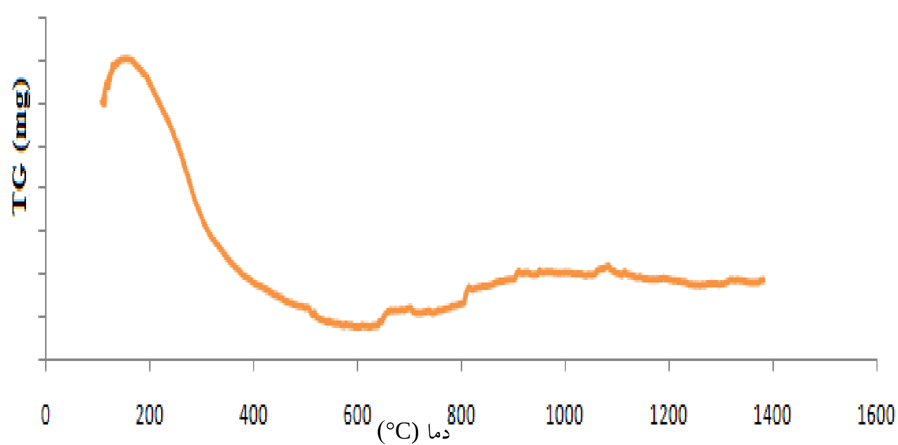
آنالیز TG (شکل ۱۳) برای کلیه نمونه‌ها کاهش وزن را نشان می‌دهد که می‌تواند نشان‌دهنده خروج مواد فرار، رطوبت و احتمالا مواد قابل احتراق باشد؛ از طرفی می‌توان گفت عوامل محیطی مثل اکسیژن، دخالتی در ایجاد واکنش‌های اضافی نداشته است.



شکل ۱۱ منحنی‌های DTA برای مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل آسیاکاری شده به نسبت استوکیومتری به‌مدت الف)یک ساعت ب) ۵ ساعت .



شکل ۱۲ الگوی تفرق اشعه X نمونه خام مخلوط پودری Fe_2O_3 و NiO به‌نسبت استوکیومتری آسیاکاری شده به‌مدت ۵ ساعت .



شکل ۱۳ منحنی TG مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل آسیا کاری شده به مدت ۵ ساعت

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر شکل‌گیری انواع کامپوزیت به‌روش سنتز خوداحتراقی در سیستم آلومینوترمیک بر پایه آلومینیم $Al\text{-}Fe_2O_3\text{-}Cr_2O_3\text{-}NiO$ مورد بررسی قرار گرفته است. مهمترین نتایج به‌دست آمده در زیر به‌طور خلاصه فهرست شده‌اند:

۱- وارد کردن آلومینیم در مخلوط اولیه آلومینوترمیک اضافه بر مقدار استوکیومتری باعث تشکیل ترکیبات بین‌فلزی آلومیناید آهن و آلومیناید کروم به‌عنوان فازهای ثانویه در نمونه بعد از آنالیز حرارتی می‌شود.

۲- با حضور سیلیسیم در مخلوط اولیه آلومینوترمیک ترکیبات سیلیساید کروم به‌جای آلومیناید کروم تشکیل می‌شود.

۳-در سیستم $Al\text{-}Fe_2O_3\text{-}Cr_2O_3\text{-}NiO$ فاز فلزی فولاد ضدزنگ با ترکیب $Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11}$ و فاز سرامیکی Al_2O_3 شکل می‌گیرند.

٤-در صورتی که فقط اکسید نیکل و اکسید آهن در مخلوط پودری اولیه وجود داشته باشند فریت نیکل شکل به‌طور کامل شکل می‌گیرد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] R. Tomoshige, A. Mumyama, T. Matsushita, "Production of TiB-TiN composites by combustion synthesis and their properties," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 3, pp. 761-764, 1997.

[2] J. N. Reddy, "Mechanics of laminated composite plates and shells," *Theory and Analysis*, vol. 2, pp. 856, 1997.

[3] J. Lapin, S. Štambor, M. Pelachov, O. Bajana, "Fracture behavior of cast in-situ TiAl matrix composite reinforced with carbide particles," *Materials Science and Engineering: A.*, vol. 721, no. 1, pp. 1-7, 2018.

[4] A. G. Merzhanov, "Combustion processes for Synthesize Materials," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 56, pp. 222-241, 1996.

[5] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, "Self-propagating high-temperature synthesis of hard materials," *Handbook of Ceramic Hard Materials.* vol. 1, no. 1, pp. 322-373, 2000.

[6] T. U. Anselmi, F. Maglia, G. Spinolo, Z.A. Munir, "Combustion synthesis an effective tool for the synthesis of advanced materials," *Science and Technology: Chimica &Industria*. vol. 1, no. 1, pp. 1-10, 2000.

[7] C. Yang, H. Guo, D. Mo, S. Qu, X. Li, W. Zhang, L. Zhang, "Bulk TiB_2-based ceramic composites with improved mechanical property using Fe–Ni–Ti–Al as a sintering aid, *Materials*," vol. 7, no. 10, pp. 7105-7117, 2014.

[8] A. Mukhopadhyay, T.Venkateswaran, B. Basu, "Spark plasma sintering and mechanical properties a case study with TiB_2," *Scripta Materialia*, vol. 69, no. 2, pp. 159-164, 2013.

[9] A. Turan, F.C. Sahin, G. Goller, O. Yucel, "Spark plasma sintering of monolithic TiB_2 ceramics," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 15, no. 6, pp. 464-468, 2014.

[10] M.İ. Terzioğlu, S. Acar, M. Elmadağlı, J. Hennicke, O. Ö. Balc, M. Somer, "Production of TiB_2 by SHS and HCl leaching at different temperatures: Characterization and investigation of sintering behavior by SPS," *Ceramics International*, vol. 43, no. 2, pp. 2039-2045, 2017.

[11] T. Hungria, T. Galy, A. Castro, "Spark plasma sintering as a usful technique to the nanostructuration of piezo-ferroelectric materials," *Advanced Engineering Materials*, vol. 11, no. 8, pp. 615-631, 2009.

[12] D. Ovali, M. Lütfi, “Investigation of mechanochemical synthesized tungsten silicides from WO_3, SiO_2 and Mg blends,” Solid State Phenomena, vol. 257, no. 1, pp. 47-51, 2017.

[13] T. Ebadzadeh, M. E. Ebrahimi, M. Zoriah Sayedi, Eds., Carbidha, Danesh Pouyan Javan Institute, 1385 (In persian).

[14] M. S. Marashi, J. Vahdati Khaki, “The effect of aluminothermic reaction on the progress of carbothermic reaction in simultaneous mechanochemical reduction of CuO and ZnO,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 482, no. 1, pp. 525-527, 2009.

[15] D. pzechki, M. Rajabi, S. M. Rabiei, G. Khayati, “The effect of alumina as a diluent on the combustion synthesis of Al2O3–ZrB2 composite,” *Advanced Materials in Engineering*, vol. 34, no. 4, pp. 1-8, 2016.

[16] Ö. Balcı, “Carbothermal production of ZrB2–ZrO2 ceramic powders from ZrO2–B2O3/B system by high-energy ball milling and annealing assisted process,” *Ceramics International*, vol. 38, no. 3, pp. 2201-2207, 2012.

[17] B. Prabhu, C. Suryanarayana, L. Ana, R. Vaidyanathan, “Synthesis and characterization of high volumeferaction Al–Al_2O_3 nanocomposite powders by high-energy milling,” Mater. Sci. Eng. A, vol. 425, pp. 192-200, 2006.

[18] M.O. Lai, L. Lu, W. Laing, “Formation of magnesium nanocomposite via mechanical milling,” *Composite Structure*, vol. 66, no. 3, pp. 301-304, 2004.

[19] J.S. Benjamin, M.J. Bamford, “Dispersion strengthened aluminum made bymechanical alloying,” *Metal, Trans. A*, vol. 8, no. 3, pp. 1301-1305, 1997.

[20] E.M. Ruiz-Navas, J.B. Fogagnolo, F. Velasco, L. Froyn, “One step production of aluminium matrix composite powders by mechanical alloying,” *Comp. Part A.*, vol. 37, pp. 2114-2120, 2006.

[21] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” Prog., vol. 46, pp. 1-184, 2001.

[22] S. Mishra, S.K. Das, P.P. Rupa, V.A. Shcherbakov, “Effect of alumina diluent on the fabrication of in-situ Al_2O_3-Ti-ZrB_2 composite by self propagating high temperature synthesis dynamic compaction,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 37, no. 4, pp. 641-647, 2006.

[23] H. Roghani, S.A. Tayebifard, A. Kazemzadeh, L. Nikzad, “Phase and morphology studies of B_4C-SiC nanocomposite powder synthesized by MASHS method in B_2O_3, Mg, C and Si system,” *Advanced Powder Technology*, vol. 26, no. 4, pp. 1116-1122, 2015.

[24] B. Nasiri Tabrizi, R. Ebrahimi Kahrizsangi, M. Bahrami Karkevandi, “Effect of excess boron oxide on the formation of tungsten boride nanocomposites by mechanically induced self-sustaining reaction,” *Ceramics International*, vol. 40, no. 9, pp. 14235-14246, 2014.

[25] S.M. Zebarjad, S.A. Sajjadi, “Dependency of physical and mechanical properties of mechanical alloyedAl –Al_2O_3 composite on milling time,” *Mater. Design*, vol. 28, pp. 2113-2120, 2007.

[26] H. C. Yi, J. J. Moore, “Review Self-Propagating High temperature combustion synthesis (SHS) of compacted materials,” *Journal of Materials Science*, vol. 25, pp. 1159-1168, 1990.

[27] M. A. Korchagin and N.Z. Lyakhov, “Self-Propagating High-Temperature Synthesis in Mechano activated Compositions,” *Russian Journal of Physical Chemistry B*, vol. 2, no. 1, pp. 77-82, 2008.

[28] N.A. Kochetov, N.F. Shkodich, and A.S. Rogachev, "Effect of some mechanical activation parameters on the SHS characteristics," *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, vol. 72, no. 8, pp. 1059-1061, 2008.

[29] J. Feizabadi, J. Vahdati Khaki, "Fabrication of in situ Al2O3 reinforced nanostructure 304 stainless steel matrix composite by self-propagating high temperature synthesis process," *Materials and Design*, vol. 84, pp. 325-330, 2015.

[30] Q.S. Meng, S.P. Chen, F J. Zhao, H.X. Zhang, Z.A. Munir, "Microstructure and mechanical properties of multilayer-lined composites pipes prepared by SHS centrifugal-thermit process," *Mat. Sci and Eng. A.*, vol. 456, pp. 332-336, 2007.

[31] M. Sharifitabar, M. J. Vahdati Khaki, M. Haddad Sabzevar, "Effects of Fe additions on self propagating high temperature synthesis characteristics of TiO2–Al–C–Fe system," *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth*. vol. 47, pp. 93-101, 2014.

[32] H. Xinghui, Y. Jingkun, "Phase and structure formation mechanisms of SHS synthesized composite coatings," *Ceramics International*, vol. 44, no. 7, pp. 8012-8017, 2018.

[33] K. Karczewski, S. Jozwiak, M. Chojnacki, "The influence of different additives on the kinetics of self-propagating high-temperature synthesis during the sintering process of Fe and Al elemental powders," *Intermetallics*, vol. 18, pp. 1402-1404, 2010.

[34] X. H. Hou, J. K. Yu, M. K. Sheng, "Study on the preparation of the ceramic composite-lined steel pipe with the SHS reaction system of Al-Fe2O3-Cr2O3," *Ceram. Int*., vol. 43, pp. 11078-11082, 2017.

[35] X. Wenjun, Y. Sheng, L. Hoyi, "Microstructure and mechanical properties of stainless steel produced by centrifugal-SHS process," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 137, pp. 1-4, 2003.

[36] S. Mohammadkhani, E. Jajarmi, H. Nasiri, J. Vahdati-Khaki, M. Haddad-Sabzevar, "Applying FeAl coating on the low carbon steel substrate through self-propagation high temperature synthesis (SHS) process," *Surface & Coatings Technology*, vol. 286, pp 383–387, 2016.

[37] C.L. Yeh., J.Z. Lin, "Combustion synthesis of Cr-Al and Cr-Si intermetallics with Al2O3 aditions from Cr2O3-Al and Cr2O3-Al-Si reaction systems," *Intermetallics*, vol. 33, pp 126–133, 2013

[38] W. Xi, S. Yin, S. Guo., H. Lai, "Stainless steel lined composite steel pipe prepared by centrifugal-SHS process," *J. of Mat. Sci.,* vol. 35, pp 45-48, 2000.

[39] C. Chen, J. Yang., S. Guo., C. Chu, G. Qiao and C. Bao, "Porous nano-Al2O3/Fe-Cr-Ni composites fabricated by pressure less reactive sintering," *Mat. Chem. and Phy.*, vol. 128, no. 1-2, pp. 24-27, 2011.